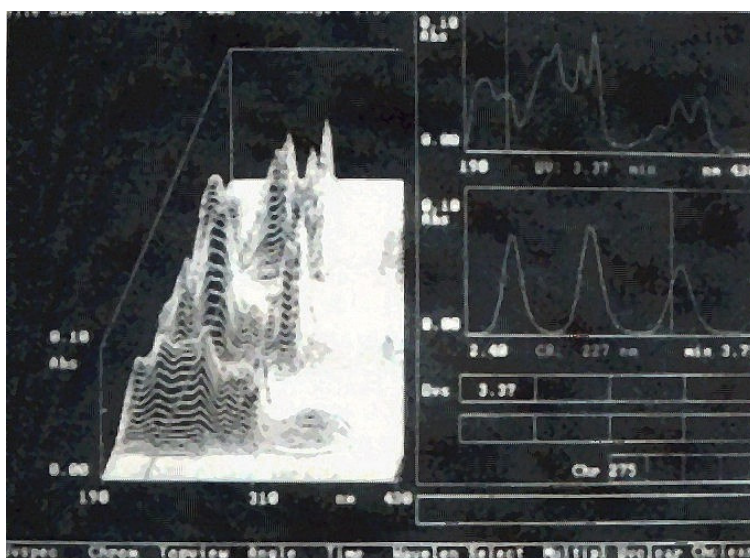


Determinazioni chimico-analitiche



Risultati di un'analisi HPLC con rivelatore a serie di diodi

I metodi di campionamento e di analisi sono così definiti:

Metodo di riferimento: "Una metodica già collaudata e che dà sufficienti garanzie di precisione ed accuratezza ai fini degli obiettivi dell'analisi. Qualora la metodica sia stata proposta a livello Comunitario, essa sarà accettata come metodo di riferimento. L'I.S.P.E.S.L., l'I.S.S. ed il C.N.R. hanno il compito di fornire le raccomandazioni tecniche e tutte le informazioni utili alla buona realizzazione delle misure."

Metodo equivalente: "Un metodo in grado di fornire la misura del parametro considerato, confrontabile con il metodo di riferimento, seguendo le norme di buona tecnica."

Il campionamento.

Le operazioni di campionamento relative all'analisi delle acque devono essere effettuate sia in base a criteri generali di rappresentatività e di casualità (validi per qualsiasi altro prodotto), sia in base a criteri più specifici e caratteristici.

Rappresentatività significa che le caratteristiche del campione devono rispecchiare al massimo le caratteristiche medie dell'acqua in esame, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. Nel caso in cui interessi evidenziare eventuali caratteristiche di inomogeneità da un punto all'altro del corpo idrico, come pure la non costanza nel tempo di tali caratteristiche, il criterio di rappresentatività deve essere ovviamente limitato a quei particolari punti o istanti di cui, o in cui, si intende valutare le caratteristiche.

Il requisito di **casualità** è altrettanto essenziale in quanto consente di impostare le operazioni di campionamento da un punto di vista statistico, particolarmente utile per indagini d'un certo rilievo.

I campioni devono essere prelevati in recipienti perfettamente puliti e con tappo a tenuta. Per determinazioni molto delicate occorrono bottiglie di vetro neutro, lavate con miscela cromica, poi pulite più volte con acqua distillata, ed infine essiccate in stufa. Per determinazioni correnti si possono utilizzare anche bottiglie di polietilene o di acciaio inossidabile. È opportuno pulire il recipiente con l'acqua in esame, prima del prelievo del campione, e riempire quanto più possibile la bottiglia prima di chiuderla, per evitare che vi rimangano bolle d'aria. Per il prelievo di acque di fiume è opportuno prelevare il campione al centro della corrente, a 20-25 cm dal pelo dell'acqua. Nel caso dei laghi, o comunemente di acque non correnti, si devono eseguire prelievi a varie profondità con adatti campionatori.

Vi sono determinazioni che devono essere necessariamente eseguite in situ: tra queste sono da citare la temperatura, il pH, il potenziale redox, il cloro libero, la conducibilità elettrolitica, l'ossigeno disciolto; per quest'ultimo saggio è indispensabile procedere almeno alla fissazione del campione, e lo stesso dicasi per i solfuri. Tra il prelievo del campione e l'esecuzione dell'analisi deve passare il minor tempo possibile; i campioni in attesa di analisi devono essere tenuti in frigorifero a temperatura leggermente superiore a 0 °C, affinché non gelino. Infine su ogni campione devono essere riportati tutti i dati che lo riguardano come ad esempio il luogo di provenienza, la data, l'ora e il punto esatto del prelievo, la temperatura del campione e quella ambiente, ecc.

Caratteri organolettici dell'acqua.

Il termine organolettico si riferisce ai caratteri che cadono direttamente ed immediatamente sotto il dominio dei sensi: ossia l'aspetto (e particolarmente il colore), l'odore e il sapore. Si ricordi che un'acqua pura deve essere assolutamente incolore e limpida, inodore ed insapore (a parte il contributo delle diverse salinità). La percezione del colore, dell'odore e del sapore, è quanto mai soggettiva, e pertanto la descrizione che ne verrà fatta non potrà

avere doti di esattezza scientifica; tuttavia sono state stabilite alcune regole che attenuano l'arbitrarietà del responso analitico, accrescendo quindi l'utilità di questi saggi.

Colore.

Un'esatta identificazione e valutazione del colore di un'acqua può essere eseguita mediante lo *spettrofotometro di Pulfrich*, determinando le frequenze alle quali si verificano gli assorbimenti maggiori.

Nella pratica comune si impiega generalmente un metodo alquanto empirico, descritto da Hazen, consistente nel confrontare il campione in esame con una serie di standard contenenti quantità crescenti di cloroplatinato di potassio e cloruro di cobalto. Il confronto può avvenire per visione diretta nei tubi di Nessler, oppure con un colorimetro fotoelettrico. Da una soluzione base dei due sali precedentemente menzionati, alla quale si assegna arbitrariamente un grado di colore pari a 500 ("unità colore" corrispondente a 1 mg/l di platino), si preparano per diluizione gli standard tra 1 e 500. Nella pratica non è però opportuno preparare standard di valore superiore a 100; se il campione in esame ha una colorazione più forte, lo si diluisce con acqua distillata tenendone conto nel calcolo. Talvolta è più conveniente fare il confronto con una serie di dischi di vetro o plexiglass, di colorazione corrispondente a quella dei campioni al platino-cobalto, applicati sul fondo di un tubo di Nessler pieno d'acqua distillata.

Odore.

Secondo la Royal Commission of Sewage Disposal, gli odori che indicano inquinamento cloacale appartengono alle seguenti categorie:

- a) odori *putridi* (dovuti all'idrogeno solforato);
- b) *odor di pesce* (dovuto ad ammine organiche);
- c) *odore di vermi* (dovuto a sostanze fosforate);
- d) *odore di terra* (dovuto all'humus).

L'*odore di "stantio"* è dovuto all'effetto combinato delle cause c) e d); se prevale l'ultima, l'odore risultante può non essere fortemente sgradevole. Invece, dalla somma delle cause a) e b) deriva sovente un *tanfo insopportabile*, avvertibile anche se l'acqua contiene ancora un po' di ossigeno disciolto, qualora sul fondo vi sia fango in putrefazione. Le acque residue industriali contengono sovente numerose sostanze naturali o sintetiche che producono le più diverse sensazioni olfattive.

Un metodo semplice per l'esecuzione del test sull'odore richiede la presenza di due operatori. il primo operatore prepara una serie di campioni (naturalmente l'acqua in esame è il campione n° 1), ottenuti mediante diluizione dell'acqua

da analizzare con acqua sicuramente inodore, e li introduce in beute con tappo a smeriglio numerate. Successivamente egli fa annusare all'altro analista i campioni, cominciando da quelli più diluiti, ma non in stretto ordine di diluizione, ed alternandoli con un campione di acqua inodore. Il secondo analista deve solamente dire quando avverte l'odore. I risultati sono espressi come *soglia di sensibilità*, definita come la massima diluizione alla quale l'odore è ancora percepibile. Naturalmente la vetreria da impiegare per questo test deve essere scrupolosamente pulita, e l'operatore che annusa i campioni deve trovarsi in un locale ove non entri alcun odore. Salvo il caso in cui si compiono ricerche di particolare delicatezza è sufficiente lavorare a temperatura ambiente.

Sapore.

È noto dalla fisiologia che l'uomo percepisce solo quattro sapori, e precisamente: agro, salato, amaro e dolce. La sensazione che si ha comunemente di avvertire molti altri sapori dipende non tanto dalla combinazione dei quattro gusti suddetti, quanto dall'influenza dell'odorato, come è dimostrato dal fatto che le persone raffreddate trovano sovente insipidi i cibi. Regola fondamentale del chimico è quella di non assaggiare mai sostanze che non siano sicuramente innocue; pertanto la prova del sapore deve essere fatta solo su campioni d'acqua che siano già stati sottoposti ad analisi. La tecnica da impiegare è identica a quella già descritta per la rilevazione degli odori, e così pure il modo di esprimere i risultati.

Spettri di assorbimento relativi a soluzioni di $KMnO_4$ a diversa concentrazione

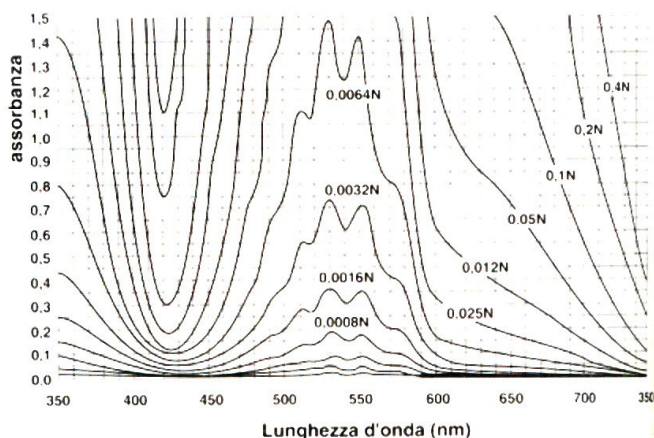
Determinazioni tecnico analitiche.

Trasparenza.

La determinazione della trasparenza avviene con una prova di scrittura: si ottiene così un'espressione numerica della limpidezza dell'acqua.

Un cilindro di vetro incolore a fondo piano tarato in cm lineari (non cm^3) e munito di rubinetto di scarico, lateralmente appena sopra il fondo,

viene fissato con uno stativo e un morsetto. La metodica consiste in una prova di scrittura in lettere maiuscole, corrispondente alla norma tedesca DIN_{3,5}, stampata chiaramente con inchiostro nero, nel seguente modo: ABCDEFGHILMNOP con 3,5 mm di larghezza delle lettere e con il fondo del cilindro che deve trovarsi 20 mm sopra il campione di scrittura. Si esegue la lettura immediatamente dopo la raccolta del campione d'acqua, in luce diurna chiara e diffusa o, in mancanza, in luce diffusa artificiale. Si riempie il cilindro con l'acqua in esame fino alla tacca superiore, se ne scarica la quantità sufficiente a rendere la scrittura chiaramente leggibile, infine si legge il livello



dell'acqua sulla divisione centimetrica. Occorre operare rapidamente, per evitare la deposizione delle sostanze sospese.

Torbidità.

La torbidità è una diminuzione della trasparenza dell'acqua, dovuta alla presenza di sostanze solide sospese, costituite da particelle finissime, incapaci di sedimentare in un tempo ragionevolmente breve. Le particelle in sospensione determinano un assorbimento di certe lunghezze d'onda luminose, dipendente tra l'altro dal numero e dalle dimensioni delle particelle suddette. Entro certi limiti, e soprattutto quando le particelle sono molto fini e di dimensioni relativamente uniformi, si può ritenere valida la legge di Lambert-Beer. In pratica, si confronta spettrofotometricamente (più correttamente, in questo caso, nefelometricamente) l'assorbimento del campione in esame con una curva di taratura costruita mediante sospensioni di silice colloidale (Kieselguhr) in acqua, aventi concentrazione nota. Il risultato si esprime in mg/l di silice (unità nefelometriche di torbidità, NTU).

Sostanze solide sedimentabili.

Si determina il volume delle sostanze sospese suscettibili di depositarsi in due ore sul fondo del recipiente; a tale scopo, si cerca di riprodurre fedelmente le condizioni esistenti in un bacino di sedimentazione. L'apparecchiatura da utilizzare è un cono Imhoff tarato e della capacità di un litro. Se il contenuto di sostanze sedimentabili è elevato si preferisce usare un cono munito di rubinetto che consente di simulare, alla fine del saggio, le operazioni di spurgo dei fanghi da un bacino di sedimentazione. Il risultato si esprime in ml di sostanze sedimentabili per un litro d'acqua in due ore.

Sostanze solide sospese.

Si dicono sostanze solide sospese quelle sostanze che si possono separare mediante mezzi meccanici energetici (filtrazione sotto vuoto o, meglio, centrifugazione) dalla fase liquida, che deve rimanere limpida. Una sospensione è una dispersione di solidi in un liquido, che si può separare nei suoi costituenti appunto con mezzi meccanici; tra questi la centrifugazione è il più veloce e sicuro. Nella pratica analitica, appunto, questa determinazione viene effettuata centrifugando l'acqua in esame, sifonando il liquido surnatante e raccogliendo le sostanze solide che verranno seccate in stufa o con lampada a raggi infrarossi, raffreddati in essiccatori e quindi pesati. Eventualmente si può procedere a calcinazione in muffola determinando in questo modo, sempre per pesata, il contributo delle sostanze inorganiche ed organiche alla quantità totale di solidi sospesi. I risultati sono espressi in mg/l.

Sostanze oleose e grasse.

Si trasferiscono, mediante un'estrazione liquido-liquido in imbuto separatore, le sostanze grasse e oleose contenute nel campione d'acqua (opportunamente acidificato) ad un adatto solvente (solitamente tetracloruro di carbonio, CCl_4). Successivamente si distilla quest'ultimo (preferibilmente sotto vuoto) e si pesa il residuo. Per maggiore precisione è preferibile riferire i risultati come "sostanze estraibili in CCl_4 a freddo" anziché come sostanze oleose e grasse, espresse in mg/l.

Stabilità relativa (saggio di putrescibilità).

Il campione d'acqua da analizzare viene lasciato a riposo in assenza di aria in una beuta a tappo smeriglio, in presenza di blu di metilene. Se le sostanze organiche in esso contenute vanno in putrefazione, essi sviluppano composti riducenti (in particolare H_2S) i quali decolorano il blu di metilene. Il saggio fornisce pertanto un indice dell'attitudine delle sostanze organiche contenute nell'acqua in esame a subire una demolizione anaerobica e viene eseguito in un armadio termostato a $20\text{ }^\circ\text{C}$ per almeno 5 giorni (la stabilità è accettabile se la decolorazione supera i 5 giorni). Il risultato si esprime in giorni occorrenti per la decolorazione.

Carbonio organico totale (TOC).

Con questo parametro viene misurata la quantità totale di sostanze organiche, ivi comprese quelle particolarmente resistenti all'ossidazione e che difficilmente possono essere ossidate in condizioni naturali o anche in condizioni di laboratorio (BOD, COD ecc.). Per la sua determinazione si ricorre ad una combustione ad alta temperatura dei composti organici contenuti nell'acqua, con conseguente produzione di CO_2 , la quale può essere misurata mediante rivelatore infrarosso.

Potenziale redox.

Il parametro "potenziale redox" serve a dare un'indicazione globale del potere ossidante dell'acqua, prescindendo dagli equilibri delle singole coppie redox che ne sono responsabili. Per la sua determinazione si utilizza un potenziometro, correlato da una coppia di elettrodi calomelano/platino. In genere un potenziale superiore a 200 mV è indice di processi ossidativi in atto, mentre sotto i 50 mV è da escludere la presenza di ossigeno libero nell'acqua.

Conducibilità.

Questo parametro dipende dalle componenti ioniche dell'acqua e costituisce quindi una misura diretta del suo contenuto salino. La sua determinazione viene effettuata mediante i conduttometri che si dimostrano strumenti particolarmente adatti sia per misure discontinue di laboratorio, sia per il controllo continuo di impianti ove sia importante rilevare eventuali variazioni di composizione dell'acqua nel tempo. Questo parametro, che viene espresso in

$\mu\text{S}/\text{cm}$, nella maggior parte delle acque naturali è compreso tra 100 e 1.000, ma non sono rare le acque che presentano valori esterni a questo intervallo. Come riferimento si rammenti che per l'acqua distillata assume un valore inferiore a 2.

La temperatura.

Questo parametro fisico è di notevole interesse in quanto fattore condizionante tutte le cinetiche delle reazioni che avvengono nel corpo idrico. Una sua variazione può infatti alterare, talvolta in modo irreversibile, gli equilibri chimici e biochimici dell'acqua. Per le acque sorgive la misura della temperatura fornisce preziose indicazioni sulle caratteristiche della falda in quanto, un valore costante alla sorgente, testimonia un'origine profonda, che non risente cioè delle variazioni né diurne né stagionali della temperatura esterna. Ciò al contrario delle acque di falda freatica, e ancor più di quelle superficiali, che sono soggette ad escursioni termiche più o meno ampie. Valori normali della temperatura di una buona acqua potabile sono compresi tra i 9 e i 12 °C, ma sono comunque tollerate temperature sino a 25 °C. Valori superiori sono indizio di inquinamento termico, di cui le cause più frequenti risiedono negli scarichi caldi delle acque di raffreddamento, o di altra natura, prodotti dalle industrie. Questo fatto si ripercuote sfavorevolmente sul bilancio dell'ossigeno, con tutte le conseguenze negative che il fatto può comportare sia direttamente, a causa della sua diminuita solubilità, sia indirettamente attraverso il maggior consumo di ossigeno che l'aumentato metabolismo della flora acquatica comporta (ciò è stato già trattato nella sezione "Inquinamento delle acque").

Acidità.

In genere un'acqua viene considerata acida se il suo pH è inferiore a quello di viraggio dell'indicatore metilarancio (3,4). Poiché una tale acidità può essere dovuta soltanto alla presenza di acidi minerali liberi, o anche a notevoli quantità di sali di acidi forti (cloruri, solfati, nitrati) con basi deboli, un'acqua con queste caratteristiche deve essere considerata anomala. Valori superiori a 3,4, rientranti pur sempre nel campo acido, sono principalmente dovuti ad anidride carbonica libera e quindi possono far rientrare l'acqua nel campo della normalità. L'acidità viene determinata mediante titolazione con NaOH 0,01 N usando la fenolftaleina come indicatore. Il relativo parametro viene espresso in meq/l di base consumata. Il pH ideale dei corpi idrici biologicamente attivi è compreso approssimativamente tra 7 e 8,3. Le acque naturali, tuttavia, possono presentare un'acidità (come precedentemente si è detto) o una basicità superiore a tali limiti a causa della qualità e/o della quantità delle sostanze presenti. Valori inferiori a 3,4 o superiori a 8,5 sono indizio di componenti meno comuni e probabilmente di inquinamento. Per le acque destinate all'alimentazione umana la CE ha fissato il pH tra 6,5 e 9,5. Il pH viene misurato per via potenziometrica usando un elettrodo indicatore a vetro ed uno al calomelano come riferimento.

Ossidabilità al permanganato.

Con questo metodo si può determinare un parametro aspecifico, definito genericamente come sostanze organiche, ma definito più correttamente come ossidabilità al permanganato. Esso consiste in una ossidazione a caldo e prolungata (10 minuti) con KMnO_4 in ambiente acido per H_2SO_4 . In queste condizioni solo le sostanze organiche meno resistenti subiscono l'ossidazione, mentre vengono ossidati taluni ioni inorganici come ad esempio gli ioni ferroso, nitroso, solfito, solfuro, ecc. Ciò depone a favore della seconda definizione, più generica, ma anche più aderente alle caratteristiche del metodo. Riducendo il tempo di reazione a 3 minuti, questo metodo può essere convenientemente impiegato per misurare la domanda immediata d'ossigeno (IOD ovvero "ossigeno consumato secondo Kübel").

Domanda chimica di ossigeno (COD).

Secondo questo metodo le sostanze organiche vengono ossidate a caldo con bicromato in ambiente acido, usando il solfato d'argento come catalizzatore. Per evitare l'ossidazione dei cloruri (in quanto questa non avviene nei corpi idrici naturali), il campione viene addizionato di solfato mercurico, infine un refrigerante a ricadere evita la perdita di sostanze volatili e mantiene costanti nel tempo (2 ore) le condizioni di reazione. Il risultato si esprime in mg/l di ossigeno consumato.

Domanda biochimica di ossigeno (BOD).

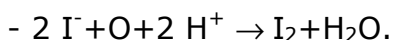
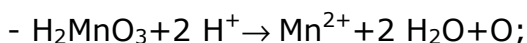
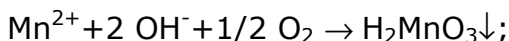
Il campione di acqua in esame viene frazionato in due parti e portato a pH 7. Sulla prima si determina subito l'ossigeno libero contenuto dopo termostatazione a 20 °C; sulla seconda si effettua la stessa determinazione dopo incubazione di 5 giorni al buio e alla stessa temperatura di 20 °C. La differenza tra queste misure corrisponde all'ossigeno consumato per attività biologiche (BOD). Affinché questo parametro assuma il significato voluto, nel campione in esame ossigeno e microrganismi devono essere eccedenti rispetto alle sostanze biodegradabili, in modo che soltanto queste ultime fungano da fattore limitante delle reazioni e la misura di ossigeno effettuata corrisponda alla quantità di tali sostanze. La soluzione di semina viene impiegata solamente se i batteri non sono contenuti a sufficienza nell'acqua in esame. Il risultato viene espresso in mg/l di ossigeno consumato e può raggiungere valori unitari per acque poco inquinate e 1.000 per scarichi ad alto grado d'inquinamento.

Ossigeno disciolto (OD).

Metodo Winkler.

Lo ione manganoso in soluzione alcalina è ossidato dall'ossigeno disciolto nell'acqua ad acido manganoso. Questo, trattato con acidi forti, restituisce l'ossigeno consumato il quale in presenza di ioduri, libera iodio, titolabile con tiosolfato:

Temperatura acqua (°C)	Saturazione (mg/l)	Temperatura acqua (°C)	Saturazione (mg/l)
0	8,6	13	5,6
1	8,4	14	5,4
2	8	15	5,25
3	7,8	16	5,2
4	7,6	17	4,9
5	7,2	18	4,8
6	7	19	4,7
7	6,8	20	4,5
8	6,6	21	4,4
9	6,4	22	4,3
10	6,2	23	4,2
11	6	24	4,1
12	5,8	25	4



Per questa determinazione si fa uso di un apposito bottigliino di capacità esattamente nota evitando attentamente di provocare formazione di bolle d'aria. Il risultato si esprime in mg/l di ossigeno disciolto.

SATURAZIONE DI OSSIGENO A PRESSIONE ATMOSFERICA 760 TORR

È molto utile esprimere la quantità di ossigeno disciolto come valore percentuale rispetto al limite di saturazione in determinate condizioni di temperatura e pressione atmosferica: in tal caso si trova che una buona acqua (non di falda) deve contenere oltre il 90 % d'ossigeno, mentre valori al di sotto del 75 % sono indizio d'inquinamento.

Alcalinità.

L'acqua in esame viene titolata con acido forte, usando come indicatori dapprima la fenolftaleina e quindi il metilarancio. Il consumo di acido nella prima titolazione può essere dovuto alla presenza di CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} , ecc., mentre l'acido consumato nella seconda titolazione dipende da HCO_3^- , HPO_4^{2-} , ecc. In base a questi consumi si possono calcolare due parametri specifici (alcalinità alla fenolftaleina e alcalinità al metilarancio), nonché tre parametri specifici (idrossidi, carbonati e bicarbonati). Questa seconda possibilità richiede che le altre specie presenti, oltre alle tre citate, diano un contributo trascurabile all'alcalinità, la qual cosa è spesso verificata. Indicando con F il volume d'acido consumato con la fenolftaleina e con M quello consumato in presenza del metilarancio, si possono presentare 5 casi:

1. $F=0, M \neq 0$: non avendosi alcalinità alla fenolftaleina sono presenti i soli bicarbonati;
2. $F \neq 0, M=0$: sono assenti sia bicarbonati che carbonati e quindi sono presenti i soli idrossidi;
3. $F=M \neq 0$: sono presenti i soli carbonati;
4. $F > M \neq 0$: sono presenti soltanto idrossidi e carbonati;
5. $M > F \neq 0$: sono presenti solo carbonati e bicarbonati.

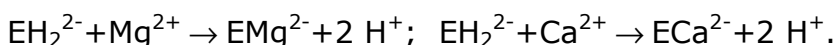
I parametri aspecifici dell'alcalinità si esprimono in meq/l ed in particolare si ha rispettivamente alcalinità alla fenolftaleina o al metilarancio se nella titolazione si consuma acido solamente col rispettivo indicatore utilizzato. I parametri specifici sono espressi in mg/l.

Residuo fisso.

Si fa evaporare un conveniente volume d'acqua in esame fino a secchezza, e il residuo viene riscaldato ad una temperatura determinata. Si definisce quindi un *residuo a 100 °C* che corrisponde alla quantità totale di soluto ivi compresa eventuale acqua di cristallizzazione, un *residuo a 180 °C* che risulta totalmente privo di acqua ma contiene ancora anche la maggior parte delle sostanze organiche, ed infine un *residuo fisso a 550 °C* che corrisponde alle sole sostanze minerali. In ogni caso il residuo viene espresso in mg/l ed occorre sempre esprimere la temperatura alla quale è stato determinato.

Durezza.

La durezza si determina complessometricamente titolando l'acqua in esame con acido etilendiamminotetracetico (EDTA), usando come indicatore il nero eriocromo T (NET). Le reazioni implicate nella formazione del complesso in un'analisi di questo tipo, indicando con EH_2^{2-} l'EDTA, sono le seguenti:



L'acqua in esame viene tamponata a pH 10, riscaldata a circa 45 °C e quindi si procede a titolazione ottenendo in questo modo la *durezza totale*. Riscaldando invece un'altra aliquota fino all'ebollizione per 30 minuti e procedendo a titolazione come fatto prima, si ottiene la *durezza permanente*. Con ebollizione prolungata avviene la seguente trasformazione:



Defalcando dalla durezza totale quella permanente, si ottiene la *durezza temporanea* (dovuta appunto a bicarbonati dei metalli della durezza). I parametri vengono espressi in °F.

Durezza calcica e magnesiacca.

Si esegue una determinazione complessometrica con EDTA, impiegando come indicatore la muresside (purpurato d'ammonio), che assume colorazione rossa in presenza di ioni Ca^{2+} e viola in sua assenza. La durezza magnesiacca è calcolabile per differenza tra durezza totale e durezza calcica che viene determinata esattamente come precedentemente detto. Lo ione Mg^{2+} non interferisce nella determinazione della durezza calcica in quanto al valore di pH di lavoro (> 12) precipita sotto forma di $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Cloro.

Dicesi "*cloro residuo totale*" la quantità di cloro che rimane dopo un certo tempo in un campione di acqua sottoposto a trattamento di clorazione. Si indica col termine di "*cloro libero*" il cloro presente come ione ipoclorito o acido ipocloroso; e con quello di "*cloro combinato*" il cloro presente sotto forma di clorammine. Il cloro reagisce con la orto-tolidina formando un composto di colore giallo, determinabile spettrofotometricamente a lunghezza d'onda di 440 nm. L'aggiunta di arsenito di sodio (NaAsO_2) permette di distinguere le due forme di cloro (libero e combinato). Il risultato si esprime in mg/l di cloro.

Cloruri.

Metodo argentometrico di Mohr.

Lo ione Cl^- viene titolato con nitrato d'argento ed il punto di fine titolazione viene rivelato dall'indicatore cromato di potassio; viene effettuata anche una prova in bianco titolando acqua distillata. In questo genere di titolazioni sono implicate reazioni di precipitazione: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$, Il pH ottimale è tra 6 e 9. La titolazione può essere condotta anche per via conduttometrica. I risultati sono espressi in mg/l.

Bromuri.

Metodo argentometrico di Mohr.

Si esegue esattamente come prima, tenendo in dovuto conto le possibili interferenze reciproche soprattutto in base alle rispettive concentrazioni. Anche in questo caso si possono effettuare titolazioni conduttometriche. Il parametro è espresso in mg/l.

Ioduri.

Metodo argentometrico di Mohr già descritto o determinazione spettrofotometrica dopo ossidazione di I^- con reagenti quali BrO_3^- o Ce^{4+} in presenza di salda d'amido che si colora in blu di intensità proporzionale alla concentrazione di I_2 sviluppato. Si può anche far sviluppare iodio, estrarlo con solventi quali CHCl_3 o CCl_4 e quindi dosarlo direttamente con lo spettrofotometro. Il parametro è espresso in mg/l.

Fluoruri.

In soluzione acida lo zirconio reagisce con la eriocromocianina R e forma un complesso rosso. Il fluoruro forma con lo zirconio un complesso incolore più stabile (ZrF_6^{2-}), pertanto la presenza di fluoruro fa diminuire proporzionalmente l'intensità della colorazione rossa. In pratica si effettuano misure di colore alla lunghezza d'onda di 540 nm e si costruisce una curva di taratura con soluzioni standard. Il risultato è espresso in mg/l.

Silice.

La silice reagisce con molibdato d'ammonio dando origine ad un complesso che viene ridotto con acido 1-ammino-2-naftol-4-solfonico con produzione di una colorazione blu di cui si misura l'intensità a 650 nm con uno spettrofotometro. Il risultato è espresso in mg/l di SiO_2 , si tenga presente che 1 mg di SiO_2 = 0,46 mg di Si.

Anidride carbonica libera.

Dicesi "*anidride carbonica libera*" quella parte di anidride carbonica presente in soluzione sotto forma di CO_2 e di H_2CO_3 indissociato. Con i termini "*anidride carbonica semicombinata e combinata*" si indicano rispettivamente le quantità di anidride carbonica presenti in soluzione come ione HCO_3^- e come ione CO_3^{2-} . L'acido carbonico (in larga maggioranza sotto forma di H_2O+CO_2 piuttosto che H_2CO_3) viene titolato con NaOH per via potenziometrica, fino al pH di formazione del bicarbonato. Essendo però questa tecnica molto soggetta ad errori e particolarmente delicata, si preferisce determinare il tenore di anidride carbonica libera mediante nomogrammi, fondati sugli equilibri chimico-fisici, che prendono in considerazione il pH e l'alcalinità dell'acqua espressa in mg/l di $CaCO_3$. L'anidride carbonica libera è misurata in mg/l di CO_2 .

Borati.

Si misura spettrofotometricamente a 580 nm (dopo riposo di 40 - 60 minuti) l'intensità d'assorbimento del complesso rosso-violetto ottenuto dai borati per reazione con acido carminico. Costruita come al solito la curva di taratura, con l'ausilio di soluzioni standard, si ricava la concentrazione di borati che verrà espressa come mg/l di boro.

Solfati.

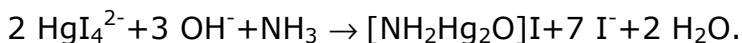
Determinazione turbidimetrica.

Questo metodo si basa sulla formazione di $BaSO_4$ che deve tuttavia rimanere in sospensione finissima senza precipitare. Ciò si ottiene aggiungendo alla sospensione sostanze stabilizzatrici adatte, quali ad esempio tensioattivi, elettroliti, liquidi viscosi, ecc. Inoltre si dovrà effettuare la misura turbidimetrica del campione incognito e quella degli standard nelle stesse condizioni operative, con speciale riguardo al tempo. In ogni caso la grandezza

che viene misurata è la pseudo-assorbanza, dovuta all'intercettazione della luce da parte delle particelle in sospensione. La determinazione dei solfati può anche essere fatta per via ponderale e conduttometrica. Il parametro si esprime in mg/l di SO_4^{2-} .

Ammoniaca.

L'ammoniaca forma con il reattivo di Nessler (HgI_4^{2-}) un precipitato bruno che, per tracce di ammoniaca, resta in soluzione colloidale gialla:



Le misure di assorbanza vengono effettuate a 420 nm ed il risultato si esprime in mg/l di ione ammonio (NH_4^+).

Nitriti.

Metodo di Griess.

L'acido solfanilico viene diazotato dai nitrati presenti nelle acque e il diazocomposto così ottenuto, copulandosi con l' α -naftilammina, produce un colorante azoico rosso (reazione di Griess) il cui massimo di assorbimento è a 520 nm. Il risultato è espresso in mg/l.

Nitrati.

Metodo alla brucina.

I nitrati danno con la brucina (alcaloide derivato della stricnina) un composto di ossidazione rosso, instabile, che dopo un certo tempo assume una colorazione gialla. Entrambi i composti possono essere utilizzati per la determinazione colorimetrica, ma il secondo presenta una migliore ripetibilità; il suo massimo di assorbimento è a 410 nm. Questo parametro analitico viene espresso in mg/l di NO_3^- .

Fosfati.

Metodo al blu di molibdeno.

I fosfati presenti nell'acqua vengono trattati con molibdato ammonico e trasformati in fosfomolibdato in base alla seguente reazione:

$\text{HPO}_4^{2-} + 12 \text{MoO}_4^{2-} + 3 \text{NH}_4^+ + 11 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 + 23 \text{OH}^-$. Per concentrazioni dell'ordine di 1 mg/l il fosfomolibdato ha una debole colorazione gialla o appare del tutto incolore. Trattato con riducenti quali acido ascorbico, idrochinone, cloruro stannoso, esso si trasforma in blu di molibdeno, un composto in cui in Mo si trova contemporaneamente a diversi stati d'ossidazione. Le letture spettrofotometriche possono essere effettuate nella banda tra 650 e 800 nm. Il parametro relativo si esprime in mg/l di P_2O_5 .

Solfuri.

Metodo al blu di metilene.

L'ossidazione della dimetil-para-fenilendiammina ad opera del cloruro ferrico ed in presenza di solfuro, porta alla formazione del blu di metilene, un colorante tiazinico con massimo di assorbimento a 670 nm. Questo parametro viene espresso in mg/l di H₂S.

Ferro.

Il ferro (III) presente nell'acqua viene ridotto mediante idrossilammina a ione ferroso il quale, trattato con orto-fenantrolina, si trasforma in un chelato rosso, stabile in un campo di pH compreso tra 2 e 9, con massimo di assorbimento a 508 nm. Il parametro viene espresso in mg/l di Fe.

Cromo.

Metodo alla difenilcarbazide.

La difenilcarbazide in presenza di ioni bicromato dà un composto d'ossidazione rosso viola con massimo di assorbimento a 540 nm. Per la determinazione del cromo totale nelle acque occorre una ossidazione preliminare del Cr³⁺ mediante persolfato, mentre per il dosaggio del solo cromo esavalente, si procede direttamente alla determinazione spettrofotometrica. Il risultato viene espresso in mg/l di cromo precisando, ove richiesto, il suo stato di ossidazione nel campione di acqua in esame.

Manganese.

Il manganese viene ossidato in ambiente acido, mediante persolfato, a permanganato colorato di violetto, del quale si misura l'assorbanza a 525 nm. Il risultato è espresso in mg/l.

Alluminio.

L'alluminio reagisce con l'aluminon (sale ammonico dell'acido aurintricarbonico) formando una lacca rossa, della quale si misura l'assorbanza a 525 nm. Il parametro viene espresso in mg/l.

Rame.

Gli ioni rame formano con la dietanolammina e il solfuro di carbonio un complesso giallo del quale si misura l'assorbanza a 425 nm. Il risultato è espresso in mg/l di rame.

Nichel.

Il nichel forma con la dimetilgliosima un complesso rosso fragola che può essere determinato gravimetricamente o spettrofotometricamente a 530 nm. Il risultato si esprime in mg/l.

Zinco.

Lo zinco forma con lo ione ferrocianuro $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ un precipitato colloidale suscettibile di dosaggio colorimetrico a lunghezza d'onda di 650 nm. Il risultato è espresso in mg/l di zinco.

Cadmio.

Il cadmio reagisce con ditizone formando un composto di colore rosso di cui, previa estrazione con cloroformio, si misura l'assorbanza a 518 nm. Il risultato è espresso in mg/l di cadmio.

Piombo.

Tracce di piombo reagiscono con solfuro di sodio formando solfuro di piombo colloidale, di colore bruno-nerastro, del quale si misura l'assorbanza a 410 nm. Il relativo parametro è espresso in mg/l.

Mercurio.

Il mercurio monovalente viene ossidato a bivalente dal permanganato ed i composti organico-mercurici vengono mineralizzati con acido solforico, riscaldando in micro-Kjeldahl. Dopo estrazione selettiva con cloroformio, il mercurio è dosato per titolazione diretta con di- β -naftiltiocarbazone. Il risultato si esprime in mg/l di mercurio.

Arsenico.

I composti di arsenico pentavalente vengono ridotti con cloruro stannoso ad arsenico trivalente; questo, mediante idrogeno nascente generato per reazione di granuli di zinco con acido concentrato, è ulteriormente ridotto ad arsina AsH_3 volatile che viene assorbita da una soluzione di dietilditiocarbammato di argento. Questo reagente forma con l'arsina un colorante rosso di cui si determina l'assorbimento a 535 nm. Il risultato si esprime in mg/l di arsenico, tenendo presente che $1 \text{ mg di As} = 1,32 \text{ mg As}_2\text{O}_3 = 1,53 \text{ mg As}_2\text{O}_5$.

Molibdeno.

Il molibdeno reagisce con il solfocianuro di potassio (KSCN), in presenza di cloruro stannoso, formando un complesso di colore arancio che può essere dosato spettrofotometricamente a 475 nm. È importante raffreddare i reattivi a 15 °C prima del loro impiego, al fine di assicurare una colorazione regolare. Il risultato si esprime in mg/l di molibdeno.

Sodio, potassio e litio.

Vengono determinati per fotometria di fiamma in emissione alle lunghezze d'onda di 589 nm per il sodio, 768 nm per il potassio e 679 nm per il litio. Costruita la curva di taratura con l'ausilio di soluzioni standard, si ricavano i risultati che verranno espressi in mg/l dei rispettivi cationi alcalini.

Cianuri.

Il cianuro si può titolare con nitrato d'argento, usando come indicatore la p-dimetilamminobenzilidenrodanina. Se il tenore di cianuro è inferiore a 2 mg/l, lo si fa reagire con clorammina T e con un reagente piridina-pirazolone. Si forma una colorazione rosa che col tempo diviene blu e si stabilizza; si misura l'intensità di tale colorazione a 620 nm dopo 30 - 40 minuti di riposo. Il risultato si esprime in mg/l di ioni cianuro.

Fenoli.

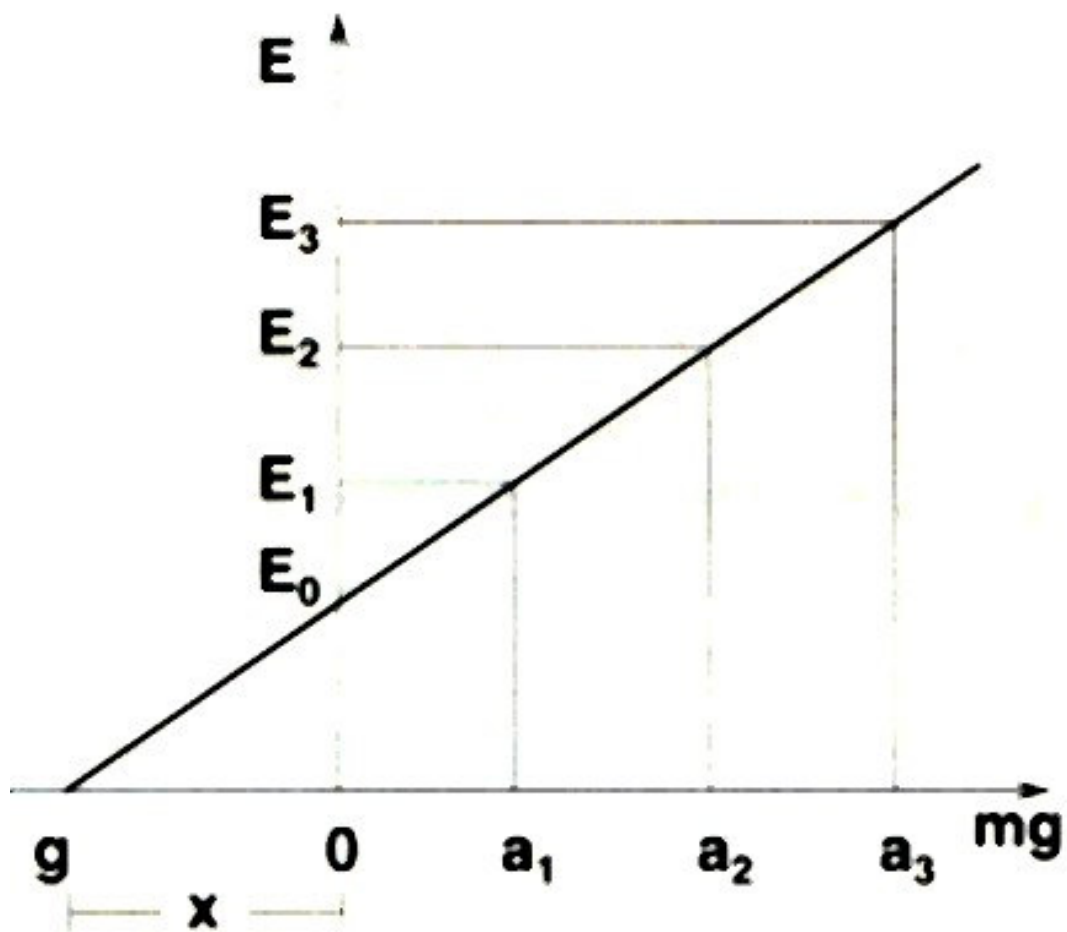
Dopo distillazione, i composti fenolici vengono fatti reagire con 4-ammino-antipirina formando un composto giallo estraibile con cloroformio e dosabile colorimetricamente a 460 nm. Il risultato si esprime in mg/l di fenolo (C₆H₅OH).

Detergenti anionici (MBAS).

Sotto questo nome si comprendono le sostanze attive al blu di metilene, o MBAS, le quali costituiscono la parte attiva della maggior parte dei detergenti sintetici. In pratica, si tratta quasi sempre di ABS (alchilbenzensolfonati non biodegradabili) ovvero di LAS (alchilbenzensolfonati a catena lineare, biodegradabili). Pertanto il saggio qui descritto, eseguito prima e dopo una prova di biodegradazione, è atto a definire il grado di biodegradabilità di un detergente. In pratica si fa reagire la parte attiva del detergente con blu di metilene e si estrae mediante cloroformio il complesso blu formato; quindi si misura l'assorbanza del complesso a 650 nm. Il risultato si esprime in mg/l di detergente anionico.

Pesticidi, diserbanti e affini.

Questa categoria di sostanze viene determinata prevalentemente mediante metodi cromatografici strumentali quali la gascromatografia e la cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC).



Classica retta di lavoro per ricavare le concentrazioni incognite di analiti da misure di assorbanza o fotometriche